

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

YOKOTA, MASATO SM
June 24, 2003
BSKB, LLP
(703) 205-8000
D 754-0192P
1 OF 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月26日

出願番号

Application Number:

特願2002-186539

[ST.10/C]:

[JP2002-186539]

出願人

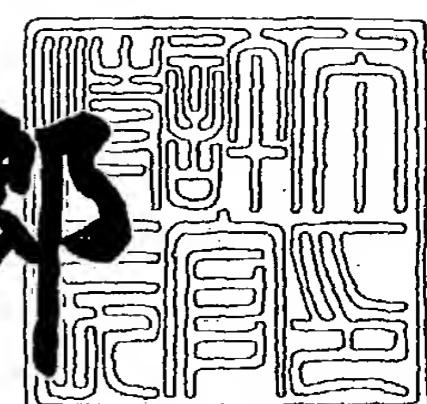
Applicant(s):

住友ゴム工業株式会社

2003年 2月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3012022

【書類名】 特許願

【整理番号】 30519

【提出日】 平成14年 6月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A63B 37/00
A63B 37/12

【発明の名称】 ゴルフボール

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 横田 政利

【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悅司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2002-186539

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708180

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂組成物の硬化体をカバー材料とするゴルフボールにおいて、前記カバー材料の曲げ剛性率およびショアD硬度が、下記関係式を満足することを特徴とするゴルフボール。

$$2.0 \leq A/B \leq 5.0, 40 \leq B \leq 60$$

A : 曲げ剛性率 (MPa)

B : ショアD硬度

【請求項2】 前記曲げ剛性率及びショアD硬度が、下記関係式を満足するものである請求項1に記載のゴルフボール。

$$2.0 \leq A/B \leq 4.0$$

【請求項3】 前記カバー材料の曲げ剛性率は、80～260 MPaである請求項1又は2に記載のゴルフボール。

【請求項4】 前記カバー材料のショアD硬度は、45～55である請求項1～3のいずれかに記載のゴルフボール。

【請求項5】 前記熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性ウレタン樹脂組成物を含むものである請求項1～4のいずれかに記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴルフボールに関するものであり、より詳細には、コントロール性、打球感、耐久性および、飛行性能に優れるゴルフボールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来のゴルフボールとしては、バラタカバーを有する糸巻きゴルフボールやアイオノマーカバーを有するマルチピースゴルフボールが知られている。バラタカバーを有する糸巻きゴルフボールは、打球感やコントロール性に優れることから、上級ゴルファー及びプロゴルファーに広く使用されている。しかし、バラタカ

バーで被覆したゴルフボールは、製造工程が複雑なため高価となり、また、耐久性や耐カット性に劣るという問題もある。アイオノマーカバーを有するマルチピースゴルフボールは、耐久性や飛行性能に優れるという点から幅広く使用されているが、バラタカバーに比べて、打球感やコントロール性が劣ることが指摘されている。

【0003】

このような状況の下、バラタカバーの有する打球感やコントロール性といった特性とアイオノマーカバーが有する耐久性や飛行性能といった特性とを併せ持つゴルフボールが望まれている。例えば、特開2002-102, 390号公報は、耐久性、反発性（飛行性能）、スピニ性（コントロール性）に優れるゴルフボールを開示しており、該ゴルフボールのカバーは、熱可塑性樹脂或いは熱可塑性エラストマーを含むカバー材料に有機短纖維を配合し、曲げ剛性率とショアD硬度について一定の関係を満足させることを特徴としている。一方、耐久性、反発性、コントロール性などに優れるゴルフボールとして、ポリウレタンカバーを有するゴルフボールが提案されている（特許266, 2909号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開2002-102, 390号公報に開示されたゴルフボールでは、熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性エラストマーを含むカバー材料に、有機短纖維を配合しているが、有機短纖維を使用すると反発性が低くなり、飛距離がでなくなるという問題点がある。また、特許266, 2909号公報には、反応性の遅いポリアミン硬化剤でウレタンプレポリマーを硬化したポリウレタンカバーを有するゴルフボールが開示されているが、飛行性能（飛距離）は、満足できるものとは言えない。

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、カバー材料として熱可塑性樹脂や有機短纖維を使用することなく、バラタカバーが有する良好な打球感やコントロール性という特性と、アイオノマーカバーが有する耐久性や飛行性能という特性とを両立するカバーを有するゴルフボールを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明とは、熱硬化性樹脂組成物の硬化体をカバー材料とするゴルフボールにおいて、前記カバー材料の曲げ剛性率およびショアD硬度が、下記関係式を満足することを特徴とするゴルフボールである。

$$2.0 \leq A/B \leq 5.0, 40 \leq B \leq 60$$

A : 曲げ剛性率 (MPa)

B : ショアD硬度

【0007】

ここで、曲げ剛性率 (A) は、カバーが変形する時のカバー材料の剛性率であり、ゴルフボールの打撃時の変形量を指標するものであり、ショアD硬度 (B) (以下、単に「硬度 (B)」という場合がある) は、カバー表面の硬さ (打撃時のゴルフボールの変形を考慮しない硬さ) を表わすものである。そして、本発明者は、カバーを構成するカバー材料のショアD硬度 (B) と曲げ剛性率 (A) との関係が、ゴルフボールの特性に次のような影響を与えることを見出した。すなわち、硬度 (B) に対する曲げ剛性率 (A) が小さ過ぎると、ゴルフボール打撃時の変形が大きくなつて、打撃のエネルギーロスも大きくなる。その結果、ゴルフボールの飛距離が低下する。一方、硬度 (B) の割に曲げ剛性率 (A) が高すぎると、ウェッジ等でのアプローチショット時にカバーの変形が小さすぎて、スピングがかりにくくなる。そのため、ゴルフボールのコントロール性が低下する。これらの観点から、本発明では、硬度 (B) に対する曲げ剛性率 (A) の比 A/B を $2.0 \sim 5.0$ とし、ゴルフボールの飛行性能とコントロール性とを両立した。また、カバー材料のショアD硬度 (B) を $40 \sim 60$ に、好ましくは $45 \sim 55$ とすることにより、打球感、コントロール性を良好なものとしている。さらに本発明では、 A/B を 4.0 以下とすることが好ましく、前記カバー材料の曲げ剛性率は $80 \sim 260$ MPa とすることが好ましい。また前記熱硬化性樹脂組成物として好ましいのは、熱硬化性ウレタン樹脂組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のゴルフボールは、熱硬化性樹脂組成物の硬化体をカバー材料とするゴルフボールにおいて、前記カバー材料の曲げ剛性率（A）およびショアD硬度（B）が、下記関係式を満足することを特徴とする。

$$2.0 \leq A/B \leq 5.0, 40 \leq B \leq 60$$

A : 曲げ剛性率 (M Pa)

B : ショアD硬度

【0009】

本発明では、上述したように、ショアD硬度（B）に対する曲げ剛性率（A）の比（A/B）を2.0～5.0、より好ましくは2.0～4.0とする。A/Bが2.0より小さい場合、すなわち、硬度（B）の割に曲げ剛性率（A）が小さすぎる場合、ゴルフボールの飛距離が低下するからである。一方、A/Bが5.0より大きい場合、すなわち、ショアD硬度（B）に対する曲げ剛性率（A）が大きすぎる場合、ゴルフボールのコントロール性が低下するからである。

【0010】

前記カバー材料のショアD硬度は、40以上、好ましくは45以上、60以下、好ましくは55以下とする。ショアD硬度（B）が60を超える場合には、カバーが硬すぎると、打球時の衝撃が大きくなりすぎ、また、スピンドル量が少なくてコントロール性が低下する。また、ショアD硬度（B）が40未満では、軟らかくなりすぎて打球感が低下する。また、前記カバー材料は、曲げ剛性率が80 MPa以上、好ましくは100 MPa以上であって、260 MPa以下、好ましくは200 MPa以下であることが望ましい。この範囲の曲げ剛性率を有するものは、飛行性能、耐久性、コントロール性、および、打球感などのバランスに優れたゴルフボールとなるからである。

【0011】

本発明のゴルフボールは、熱硬化性樹脂組成物の硬化体をカバー材料としている。熱硬化性樹脂組成物の硬化体は、熱可塑性樹脂などに比べて、耐久性に優れているからである。また、熱硬化性樹脂組成物の硬化体は、ショアD硬度に対する曲げ剛性率が高く、本発明で定める前記関係式を満足しやすいという利点もある。前記熱硬化性樹脂組成物は、例えば、熱硬化性樹脂からなる主剤と硬化剤と

を含むものであり、また、「熱硬化性」とは、硬化させる際に必ずしも加熱を必要とするものに限定されず、常温硬化を含むものである。前記熱硬化性樹脂組成物としては、例えば、熱硬化性ウレタン樹脂組成物、熱硬化性エポキシ樹脂組成物、ビニルエステル樹脂組成物、不飽和ポリエステル樹脂組成物などを挙げることができ、これらの中でも特に好ましいのは、熱硬化性ウレタン樹脂組成物である。熱硬化性ウレタン樹脂組成物の硬化体は、耐磨耗性に優れるので、クラブフェースや地面等との摩擦に対する耐久性（チャンキング性）を向上できるからである。

【0012】

以下、熱硬化性ウレタン樹脂組成物を使用した実施態様に基づいて、本発明を説明をする。前記熱硬化性ウレタン樹脂組成物としては、イソシアネート成分とポリオール成分とを有するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（主剤）とポリアミン化合物（硬化剤）とを含む組成物を好適に使用できる。前記イソシアネート成分は、特に限定されず、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1,5-ナフチレンジイソシアネート（NDI）、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート（TODI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、パラフェニレンジイソシアネート（PPDI）等の芳香族ジイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等の脂環式ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネート等を単独あるいは2種類以上を混合して使用できる。これらの中でも、前記イソシアネート成分として、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートより成る群から選択される少なくとも1種のジイソシアネートを使用することが好ましい。これらのジイソシアネートは、芳香環を有していないので、耐黄変性に優れるからである。また、脂環式ジイソシアネートであるため、得られるカバーの耐久性も向上する。

【0013】

前記ポリオール成分は、水酸基を複数有するものであれば特に限定されず、例えば、低分子量のポリオールや高分子量のポリオールなどを挙げることができる。低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-ブantanジオール、1, 4-ブantanジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのトリオールなどが挙げられる。

【0014】

高分子量のポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール（PEG）、ポリオキシプロピレングリコール（PPG）、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）等のポリエーテルポリオール；ポリエチレンアジペート（PEA）、ポリブチレンアジペート（PBA）、ポリヘキサメチレンアジペート（PHMA）などの縮合系ポリエステルポリオール；ポリ-ε-カプロラクトン（PCL）のようなラクトン系ポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートなどのポリカーボネートポリオール；及びアクリルポリオールなどが挙げられる。前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーのポリオール成分としては、ポリエーテルポリオールを使用することが好ましく、より好ましくはポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）を使用する。得られるカバーの反発性及び耐水性が優れたものとなるからである。

【0015】

前記ポリアミン化合物は、少なくとも2以上のアミノ基を有するものであれば特に限定されない。前記ポリアミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族系ポリアミン化合物、イソホロンジアミン、ピペラジンなどの脂環式系ポリアミン化合物、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体やフェニレンジアミン誘導体のような芳香族ポリアミン化合物などが挙げられる。

【0016】

前記ポリアミン化合物は、使用するイソシアネートの種類に応じて、適宜選択

されるべきであり、特に、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとポリアミン化合物との反応性を考慮することが好ましい。反応性が高すぎると、ポリウレタン組成物が増粘したり、ゲル化したりする原因となり、カバー作製の作業性に問題を生じるからである。一方、反応性が低すぎても、カバー作製に長時間を要するので、ゴルフボールの生産性が低下する。また、ポリアミン化合物の構造も考慮することが好ましい。例えば、芳香族ポリアミン化合物は、高凝集力を有しており、機械的特性に優れた熱硬化性ウレタン樹脂の硬化体が得られるので、カバーの耐久性が一層向上する。

【0017】

本発明では、上述したように、イソシアネート成分として、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートより成る群から選択される少なくとも1種のジイソシアネートを使用することが好ましく、これらのイソシアネート成分との組合わせとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体やフェニレンジアミン誘導体のような芳香族ポリアミン化合物を使用することが好ましい。これらのイソシアネートとの反応性が適度なものだからである。また、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体を使用すれば、カバーの耐久性を向上させ、また、フェニレンジアミン誘導体を使用するとゴルフボールの飛行性能を向上させることができる。

【0018】

前記4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体としては、例えば、ジアルキル置換4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体、テトラアルキル置換4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体などのアルキル置換4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体であって、アルキル基の炭素数が1～3のものが好ましい。アルキル基の炭素数が大きくなると、イソシアネート基に対する反応性が低下しそうなるからである。前記4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体の具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの他、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等がある。

メタン、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、又は、3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどのアルキル置換4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。これらの中でも、3, 3', 5, 5'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンが好ましく、さらに好ましくは3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンである。

【0019】

前記フェニレンジアミン誘導体としては、フェニレンジアミンの他、モノアルキルフェニレンジアミン誘導体、ジアルキルフェニレンジアミン誘導体、トリアルキルフェニレンジアミン誘導体、テトラアルキルフェニレンジアミン誘導体などが挙げられ、好ましくはジアルキルフェニレンジアミン誘導体、トリアルキルフェニレンジアミン誘導体、テトラアルキルフェニレンジアミン誘導体である。これらのフェニレンジアミン誘導体は、アルキル基の種類や置換基の数を制御することによって、イソシアネート基に対する反応性の調整が容易になる。また、アミノ基のそれぞれの位置は、特に限定されるものではないが、例えば、1, 3-フェニレンジアミン(m-フェニレンジアミン)誘導体、1, 4-フェニレンジアミン(p-フェニレンジアミン)誘導体、又は、1, 2-フェニレンジアミン(o-フェニレンジアミン)誘導体が挙げられる。これらのフェニレンジアミン誘導体の中でも、1, 3-フェニレンジアミン(m-フェニレンジアミン)誘導体およびそのジアルキル誘導体、トリアルキル誘導体、テトラアルキル誘導体が好ましい。1, 3-フェニレンジアミン誘導体は、2, 4, 6位に存在する置換基の種類によって、イソシアネート基に対する反応性の調整が一層容易になるからである。

【0020】

前記1, 3-フェニレンジアミン誘導体としては、例えば、2, 4, 6-トリ

メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリエチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリプロピル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジエチル-6-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジプロピル-6-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジメチル-6-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジプロピル-6-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジメチル-6-プロピル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ジエチル-6-プロピル-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ジエチル-2-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ジプロピル-2-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ジメチル-2-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ジプロピル-2-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ジメチル-2-プロピル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジエチル-4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジプロピル-4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-4-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジプロピル-4-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-4-プロピル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 6-ジエチル-4-プロピル-1, 3-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

【0021】

前記熱硬化性ウレタン樹脂組成物中のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとポリアミン化合物の含有比率は、イソシアネート基に対するアミノ基のモル比率 (NH_2/NCO) で、好ましくは0.70以上、より好ましくは0.80以上、さらに好ましくは0.85以上とし、好ましくは1.20以下、より好ましくは1.05以下、更に好ましくは1.00以下とする。0.70未満ではポリアミン化合物に対するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの量が過剰となり、アロファネットやビュレットの生成反応が起こりやすくなり、最終的に得られるポリウレタンの柔軟性が不足気味になるからである。一方、1.20超では、イソシアネート基が不足するため、アロファネットやビュレット架橋反応が起こりにくくなり、その結果、3次元架橋点が少なくなりすぎて、最終的に

得られるポリウレタンの強度が低下するからである。

【0022】

前記熱硬化性ウレタン樹脂組成物には、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及び前記ポリアミン化合物の他、ウレタン反応で使用される従来から公知の触媒を含有してもよい。前記触媒としては、トリエチルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N''、N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン類；1、8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)、トリエチレンジアミン等の環状ジアミン類；ジブチルチングジラウリレート、ジブチルチングジアセテートなどの錫系触媒などが挙げられる。また、必要に応じて、硫酸バリウム等の充填剤；二酸化チタン等の着色剤；分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光材料、蛍光増白剤等の添加剤等をポリウレタンカバーの所望の特性が損なわれない範囲で含有してもよい。

【0023】

前記熱硬化性ウレタン樹脂組成物の硬化条件は、使用するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーやポリアミン化合物の種類にもよるが、一般に常温～140℃で1～60分程度であることが好ましい。このような条件で硬化させれば、カバー成形時のゴム成形体に対する影響が少なく、且つ生産性、作業性が良い。かかる条件で硬化させることによりカバー材料として好適な硬化体が得られる。

【0024】

熱硬化性ウレタン樹脂組成物の硬化体をカバー材料とする場合（以下、当該カバーを単に「ポリウレタンカバー」という場合がある）、カバーの厚みは、0.2mm以上、好ましくは0.3mm以上であり、1.5mm以下、好ましくは1.3mm以下とするのが望ましい。カバーの厚みを1.5mm以下というように従来のカバー厚よりも薄くすることによって、比較的軟質なポリウレタンカバーに起因する反発性の低下を防止できるからである。しかしながら、カバー厚が、0.2mm未満では薄すぎて成形が困難になり、たとえ成形できたとしても、引裂き強度が低下して、打撃やクラブフェースとの摩擦等により、ゴルフボールに傷

がつきやすくなり、ソリッドコアが露出してしまうおそれがあるが生じてくる。

【0025】

本発明のゴルフボールの構造は、特に制限されないが、例えば、上述したカバー材料でソリッドコアを被覆したツーピースゴルフボールやマルチピースゴルフボールを挙げることができる。この場合、ソリッドコアは単層構造であってもよいし、センターと該センターを被覆する少なくとも1層以上の中間層とを有する多層構造であってもよい。単層構造のソリッドコアおよび多層構造のソリッドコアのセンターは、特に制限されないが、基材ゴムとしてのジエン系ゴム、共架橋剤、及び架橋開始剤などを含むゴム組成物の加硫成型体であることが好ましい。

【0026】

前記ジエン系ゴムとしては、特に、反発性に有利なシス結合が40%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上のハイシスピリブタジエンを用いることが好ましい。前記共架橋剤としては、炭素数3~8個の α , β -不飽和カルボン酸又はその金属塩、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸またはその金属塩が用いられる。前記金属としては、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ナトリウムが好ましく用いられ、より好ましくは亜鉛が用いられる。このような共架橋剤は、基材ゴム100質量部あたり20~50質量部配合することが好ましい。前記架橋開始剤としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物を挙げることができ、好ましくはジクミルパーオキサイドが使用される。前記架橋開始剤の配合量は、基材ゴム100質量部に対して0.2~1.5質量部が好ましく、より好ましくは0.3~1.0質量部である。

【0027】

前記ゴム組成物には、基材ゴム、共架橋剤、及び架橋開始剤に加えて、さらに、反発性を高めるために有機硫黄化合物を配合しておくことが好ましい。前記有機硫黄化合物としては、例えばジフェニルジスルフィド、ジベンタクロロジフェニルジスルフィドなどのジフェニルジスルフィド誘導体が挙げられる。また、前

記ゴム組成物には、さらに、酸化亜鉛や硫酸バリウム等の比重調整剤、老化防止剤、色粉等を適宜配合することができる。

【0028】

前記単層構造のソリッドコアまたはセンターは、上述したようなゴム組成物を、加熱プレス成型して球状にすることにより得られる。加熱条件は、ゴム組成物に応じて適宜設定すればよいが、通常、130～200℃で10～60分間加熱するか、あるいは130～150℃で20～40分間加熱した後、160～180℃で5～15分間と2段階加熱することが好ましい。

【0029】

ソリッドコアを多層構造とする場合、センターを被覆する少なくとも1層以上の中間層は、特に制限されないが、ゴム組成物の成形体、熱可塑性樹脂などであることが好ましい。中間層としてゴム組成物の成形体を使用する場合には、上述したのと同様のゴム組成物を使用することができる。また、中間層として熱可塑性樹脂を使用する場合には、例えば、アイオノマー樹脂（三井デュポン製のハイミラン、デュポン製サーリン、エクソン製のアイオテックなど）、ポリエステルエラストマー（東レデュポン製ハイトルルなど）、ポリウレタンエラストマー（BASF製エラストランなど）、ポリスチレンエラストマー（クラレ製セプトンなど）、ポリアミドエラストマー（ペバックスなど）などを使用できる。反発性、耐久性に優れることから、中間層として使用する熱可塑性樹脂は、アイオノマー樹脂であることが好ましい。前記アイオノマー樹脂としては、例えば、オレフィンと不飽和カルボン酸との2元共重合体を金属イオンで中和したものやオレフィンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとの3元共重合体を金属イオンで中和したものなどが挙げられ、所望の弾性、剛性などを有するようにこれらを混合したものでもよい。中和する金属としては、ナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、銅などの2価の遷移金属などが挙げられる。

【0030】

前記中間層には、基材となるゴム組成物や熱可塑性樹脂の他に、二酸化チタンなどの着色剤、硫酸バリウム等の充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白

剤等の添加剤を加えてもよい。前記中間層のセンターへの被覆方法は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂の場合には、インジェクション方式やコンプレッション方式を採用してセンター上に熱可塑性樹脂を被覆することができ、また、ゴム組成物の場合には、未加硫のゴム組成物をセンター上に被覆した後、加硫成形することができる。

【0031】

前記中間層の硬度は、ショアD硬度で、30以上、好ましくは35以上で、80以下、好ましくは75以下であることが望ましい。ショアD硬度が30未満では、柔らかすぎて反発性が低下するからである。一方、ショアD硬度が80超では、硬すぎて打球感が低下するからである。前記中間層の厚さは、0.5mm以上、好ましくは0.7mm以上で、4.5mm以下、好ましくは4mm以下とするのが望ましい。0.5mmより薄いと反発性が低くなり、4.5mmより厚いと打球感が低下するからである。

【0032】

本発明で使用するソリッドコアは、直径39.8mm以上、好ましくは40.2mm以上で、42.4mm以下、好ましくは42.2mm以下であることが望ましい。また、前記ソリッドコアに初荷重98N(10kgf)から終荷重1275N(130kgf)を負荷したときの該ソリッドコアの変形量が2.20mm以上、好ましくは2.30mm以上で、3.50mm以下、好ましくは3.30mm以下であることが望ましい。本発明のゴルフボールでは、ポリウレタンカバーの厚みが薄いことから、特にソリッドコアの硬さが打球感に及ぼす影響は大きく、該ソリッドコアの変形量が、2.20mm未満では硬くて打球時にゴルファーが受ける衝撃が大きくなりすぎ、3.50mm超では軟らかすぎて反発性が低下し、また打球時にボールが重く感じられるようになる。

【0033】

以上のようにして製造される本発明のゴルフボールは、初荷重98N(10kgf)から終荷重1275N(130kgf)を負荷したときのボールの変形量が2.20mm以上、好ましくは2.30mm以上で、3.50mm以下、好ましくは3.30mm以下であることが望ましい。2.20mm未満では硬すぎて

打球感が硬く、3.50mm超では軟らかすぎて反発性が低下し、また打球時にボールが重く感じられるようになる。

【0034】

【実施例】

以下、本発明を実施例によってより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲の変更、実施の態様は、いずれも本発明の範囲内に含まれる。

【測定、及び、評価方法】

①ソリッドコアおよびゴルフボールの圧縮変形量（mm）

ソリッドコア又はゴルフボールに初荷重9.8N（10kgf）から終荷重12.75N（130kgf）負荷したときの圧縮変形量を測定した。

【0035】

②ショアD硬度

熱硬化性ウレタン樹脂組成物を厚み2mmのウレタンシートに成形し、その硬度をショアD硬度計を用いて測定した。

【0036】

③反発指数

各ゴルフボールに、198.4gのアルミニウム製円筒物を速度4.5m/秒で衝突させ、衝突前後の該円筒物及びゴルフボールの速度を測定し、それぞれの速度及び重量から、各ゴルフボールの反発係数を算出した。測定は、各ゴルフボールについて5回行って、その平均を算出した。尚、反発係数は、ゴルフボールNo.13の反発係数を100として、指数化した数値であり、反発指数が大きいほど、反発性が高いことを示している。

【0037】

④飛距離

ゴルフラボラトリー社製のスイングロボットマシンにチタンドライバーW#1を取り付け、ヘッドスピード4.5m/秒に設定して、各ゴルフボールを打撃し、打撃地点からボールが落下した地点までの距離（キャリー：m）を測定した。

【0038】

⑤チャンキング性（耐擦過傷性）

市販のピッチングウェッジを前記スイングロボットマシンに取付け、ヘッドスピード36m/秒でボールを打撃した。打撃部分を目視で観察して、下記基準に基づいて4段階で評価した。

◎：傷がほとんどない。

○：ボール表面に傷がわずかに残るがほとんど気にならない程度。

△：ボール表面に傷がくっきり残り、若干毛羽立ちが見られる。

×：ボール表面がかなり削れ、毛羽立ちが目立つ。

【0039】

⑥耐候変色性

各ゴルフボールについてスガ試験機（株）製サンシャインスーパー・ロングライフウェザーメーターを用いてJIS D 0205に基づき、下記の条件で耐候テストを行なった。

耐候試験の条件：槽内温度63°C、湿度50%、60分中12分間降雨の条件下60時間照射

耐候テスト前後のゴルフボールの色調（L*, a*, b*）をミノルタ製のCR-221の色差計を用いて測定し、色差（ΔE*a b）を次式にて算出した。

$$\Delta E^* a b = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

尚、色差（ΔE*a b）の値が大きいほど、変色の度合いが大きいことを意味する。

【0040】

⑦コントロール性

プロゴルファーおよびハンディキャップ10以下のトップアマチュアゴルファー（合計10人）に30ヤードのアプローチショットを打ってもらい、その時のコントロール性の官能評価をした。

判断基準：

◎：8人以上がコントロールしやすいと感じた。

○：5人以上がコントロールしやすいと感じた。

△：5人以上がコントロールしにくいと感じた。

×：8人以上がコントロールしにくいと感じた。

【0041】

⑧打球感

プロゴルファーおよびハンディキャップ10以下のトップアマチュアゴルファー（合計10人）にドライバーショットを打ってもらい、その時の打球感の官能評価をした。

◎：好きと答えたのが8人以上

○：好きと答えたのが5人以上

△：嫌いと答えたのが5人以上

×：嫌いと答えたのが8人以上

〔ゴルフボールの製造〕

①ソリッドコアの製造

表1に示す配合組成のゴム組成物を、160°Cで20分間加熱圧縮成型により、直径41.2mm、40.9gの球状ソリッドコアを得た。得られたソリッドコアの圧縮変形量は2.83mmであった。

【0042】

【表1】

原料	配合量
ブタジエンゴム	100
アクリル酸亜鉛	36
酸化亜鉛	10.4
ジクミルパーオキサイド	0.7
ジフェニルジスルフィド	0.5

【0043】

配合量：質量部

ブタジエンゴム：J S R製のB R 1 8（シス含有率96%以上）、

アクリル酸亜鉛：日本蒸留製のZ N D A - 9 0 S

酸化亜鉛：東邦亜鉛製の銀嶺R

ジクミルパーオキサイド：日本油脂製のパークミルD

ジフェニルジスルフィド：住友精化製

【0044】

②ゴルフボールの製造

表2及び表3に示したように、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと所定の温度まで加温した各硬化剤とを混合して、熱硬化性ウレタン樹脂組成物を調製した。①で得られたソリッドコアをディンプル形成用凸部を備えた半球状金型に保持し、この金型内に前記ウレタン樹脂組成物を注入し、次いでこれを反転して、前記ウレタン樹脂組成物を注入した別の半球状金型（ディンプル形成用凸部を具備）と合わせて、80°Cで30分間プレス成形し、前記ウレタン樹脂組成物を硬化させた。硬化後、ゴルフボールを金型から取出し、表面をバリ取りした後、表面に白色ペイントさらにはクリアペイントを施して、直径42.7~42.8mm、質量45.2~45.7gのゴルフボールを得た。

【0045】

また、表4に示したように、熱可塑性アイオノマー樹脂および熱可塑性ウレタン樹脂をカバー材料として使用してゴルフボールを作製した。熱可塑性アイノマー樹脂、および熱可塑性ウレタン樹脂からなるカバーは、以下の方法により作製した。熱可塑性アイノマー樹脂および熱可塑性ウレタン樹脂をそれぞれ二軸混練押出機によりミキシングし、ペレット状のカバー用組成物を得た。押出条件は、

スクリュー径：45mm

スクリュー回転：200r.p.m

スクリューリーD：35

であり、配合物は押出機のダイの位置で200°C~260°Cに加熱された。

得られたカバー用組成物を用いて半球殻状のハーフシェルを成形し、これを2枚用いて、ソリッドコアを包み、150°Cでプレス圧縮成形した。

【0046】

得られた各ゴルフボールについて、上述した評価測定方法に基づいて、圧縮変形量、反発係数、飛距離、チャンキング性を評価した。評価結果を併せて、表2~4に示した。尚、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、ポリアミン化合物および、熱可塑性樹脂としては、以下のものを使用し、表中の配合量は、質

量部で示した。

アジプレンLW520：ユニロイヤル社製、水素添加MDI-PTMG系イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、NCO含量4.8%、遊離の水素添加MDI含量が0.5%以上

アジプレンLW570：ユニロイヤル社製、水素添加MDI-PTMG系イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、NCO含量7.5%、遊離の水素添加MDI含量が0.5%以上

ウレタンプレポリマーA：IPDI-PTMG系イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、NCO含量8.0%、遊離のIPDIが0.5%以上

ウレタンプレポリマーB：IPDI-PTMG系イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、NCO含量12.0%、遊離のIPDIが0.5%以上

ウレタンプレポリマーC：IPDI-PTMG系イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、NCO含量6.0%、遊離のIPDIが0.5%以上

アジプレンLF950A：ユニロイヤル社製、トルエンジイソシアネート(TDI)-PTMG系イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、NCO含量6.1%、遊離TDIが0.1%以上

バイブラセンB635：ユニロイヤル社製、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)-PTMG系プレポリマー、NCO含量7.8%、遊離MDIが0.5%以上

キュアハードMED：イハラケミカル製、3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、アミン価=398mgKOH/g、硬化剤添加温度100°C

バーサリンクP-250：エアープロダクツ製、ポリテトラメチレンオキサイド-ジーパラアミノベンゾエート、アミン価=250mgKOH/g、硬化剤添加温度60°C

エタキュア100：アルベマーレ製、3,5-ジエチルトルエンジアミン、アミン価=630mgKOH/g、硬化剤添加温度30°C

エタキュア300：アルベマーレ製、3,5-ジメチルチオトルエンジアミン、アミン価=530mgKOH/g、硬化剤添加温度30°C

ロンザキュアM-CDEA：ロンザ製、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、アミン価297mg/KOH、硬化剤添加温度100℃

ハイミラン1855：三井デュポンポリケミカル(株) 製亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸-ブチルアクリレート系アイオノマー樹脂

サーリン6320：デュポン社製マグネシウムイオン中和エチレン-メタクリル酸-ブチルアクリレート系アイオノマー樹脂

エラストランC95A：BASFポリウレタンエラストマーズ製、ポリエステル系ポリウレタンエラストマー

【0047】

【表2】

ゴルフボールNo.	1	2	3	4	5	6	7
アジプレンLW520	100	75	50	-	-	-	-
アジプレンLW570	-	25	50	-	-	-	-
ウレタンプレポリマーA	-	-	-	100	50	100	-
ウレタンプレポリマーB	-	-	-	-	50	-	100
キュアハードMED(100°C)	15.3	17.5	19.6	25.5	28.7	-	-
バイテック110(30°C)	-	-	-	-	-	23.5	29.4
酸化チタン	2	2	2	2	2	2	2
A:曲げ剛性率(MPa)	86	119	196	204	255	121	192
B:ショアD硬度	41	51	58	52	55	43	51
A/B	2.1	2.3	3.4	3.9	4.6	2.8	3.8
圧縮変形量(mm)	2.77	2.72	2.66	2.66	2.64	2.70	2.65
反発係数	103	104	106	105	106	105	107
W#1飛距離(m)	231	234	236	234	236	236	237
耐候変色性(△E)	1.8	2.4	2.8	3.4	3.6	4.2	4.9
チャシキング性	○	◎	○	○	○	○	○
コントロール性	◎	◎	○	○	○	◎	◎
打球感	○	○	○	○	○	○	○
ゴルフボールカバー組成物および特性				ゴルフボール物理			

【0048】

ゴルフボールNo. 1～No. 7は、いずれも熱硬化性ウレタン樹脂の硬化体をカバー材料として使用し、カバー材料のショアD硬度が41～58であり、か

つ、ショアD硬度に対するカバー材料の曲げ剛性率の比A／Bが2.1～4.6であり、本発明の構成要件を満足するゴルフボールである。いずれのゴルフボールも、反発性が高く、飛距離が大きい。また、チャンкиング性（耐久性）、コントロール性、打球感にも優れていることが分かる。

【0049】

また、ゴルフボールNo.1～No.7では、いずれも、イソホロンジイソシアネート、または、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートをイソシアネート成分とするイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを使用しているので、耐候変色性の小さいゴルフボールが得られた。

【0050】

【表3】

ゴルフボールNo.	8	9	10	11	12	13	14	15
イシレジンLW520	-	100	-	-	-	-	-	-
イシレジンLW570	100	-	-	-	-	-	-	-
ウレタンプレポリマーB	-	-	-	100	-	-	-	-
ウレタンプレポリマーC	-	-	100	-	-	-	-	-
バイオラゼンB635	-	-	-	-	100	100	-	-
アジプレンLF950A	-	-	-	-	-	-	100	100
キュアハーフMED(100°C)	23.9	-	-	31.4	-	-	-	-
ハイテック1110(30°C)	-	14.1	17.6	-	-	-	-	-
ハーサリンクP-250(60°C)	-	-	-	-	39.3	-	-	-
エタキュア100(30°C)	-	-	-	-	-	-	6.7	-
エタキュア300(30°C)	-	-	-	-	-	18.5	6.7	-
ロンザキュアM-CDEA(100°C)	-	-	-	-	-	-	-	26.1
酸化チタン								
A:曲げ剛性率(MPa)	296	30	85	308	64	76	80	90
B:ショアD硬度	65	36	38	59	46	48	48	52
A/B	4.6	0.8	2.2	5.2	1.4	1.6	1.7	1.7
圧縮変形量(mm)	2.61	2.85	2.81	2.59	2.74	2.71	2.70	2.68
反発係数	107	98	100	106	100	102	101	100
W#1飛距離(m)	236	226	229	237	225	230	229	230
耐候変色性(△E)	3.0	1.8	4.0	3.6	5.8	7.9	8.3	7.0
チャンキング性	○	×	△	○	△	△	○	○
コントロール性	×	◎	◎	×	○	○	○	△
打球感	×	○	○	×	△	△	△	△

【0051】

ゴルフボールNo. 8~16は、ゴルフボールのカバー材料の曲げ剛性率およびショアD硬度が本発明の関係式を満足しない場合である。ゴルフボールNo. 8では、ショアD硬度が65であり、カバーが硬くなり過ぎている。その結果、スピンドルがかかりにくくなり、コントロール性が低下し、さらに、打球感も低下した。ゴルフボールNo. 9およびNo. 10は、ショアD硬度がいずれも40未

満であり、反発が低くなっている。飛距離が低下している。また、ゴルフボールNo. 9では、A/Bが0.8であり、ショアD硬度に対する曲げ剛性率が小さくなりすぎているために、飛距離が低下したものと考えられる。ゴルフボールNo. 11は、A/Bが5.2であり、ショアD硬度の割に曲げ剛性率が大きすぎるために、スピンドルがかかりにくく、コントロール性が低下した。また、打球感が低下しているのは、曲げ剛性率が大きいためと考えられる。ゴルフボールNo. 12～No. 15は、A/Bがいずれも2.0未満の場合であり、飛距離が出ず、チャンキング性や打球感も低下する傾向であった。また、耐候変色性が著しく低下しているのは、いわゆる芳香族イソシアネートをイソシアネート成分とするイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを使用したためと考えられる。

【0052】

【表4】

ゴルフボールNo.		16	17	18
カバー組成物および特性	ハイミラン1855	100	-	-
	サーリン6320	-	100	
	エラストランC95A	-	-	100
	酸化チタン	2	2	2
	A:曲げ剛性率(MPa)	91	60	47
	B:ショアD硬度	54	43	44
	A/B	1.7	1.4	1.1
ゴルフボール物性	圧縮変形量(mm)	2.70	2.77	2.77
	反発係数	98	97	99
	W#1飛距離(m)	226	224	225
	耐候変色性(△E)	3.5	4.0	7.6
	チャンキング性	×	×	△
	コントロール性	△	○	○
	打球感	△	△	△

【0053】

表4より、熱可塑性樹脂を使用した場合には、いずれもA/Bが小さくなり、ショアD硬度に対する曲げ剛性率が低いことが分かる。その結果、ゴルフボールの飛距離が小さくなり、打球感も低下した。また、アイオノマー樹脂を使用した

ゴルフボールNo. 16及び17のチャンキング性が低下したのは、アイオノマ一樹脂カバーは、熱硬化性又は熱可塑性ウレタン樹脂カバーよりももろいためと考えられる。

【0054】

【発明の効果】

本発明のゴルフボールは、熱硬化性樹脂組成物の硬化体をカバー材料として使用し、前記カバー素材のショアD硬度および曲げ剛性率について、特定の関係式を満足させることにより、飛行性能およびコントロール性のバランスに優れたゴルフボールを得ることができる。さらに、ショアD硬度を40~60とすることにより打球感を良好なものとしている。また、熱硬化性樹脂組成物として、特定のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと特定のポリアミン化合物とを含む樹脂組成物を使用することによって、耐候変色性や、耐久性、飛距離などの特性を向上することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カバー材料として熱可塑性樹脂や有機短纖維を使用することなく、バラタカバーが有する良好な打球感やコントロール性という特性と、アイオノマーカバーが有する耐久性や飛行性能という特性とを両立することのできるカバーを有するゴルフボールを提供する。

【解決手段】 本発明のゴルフボールは、熱硬化性樹脂組成物の硬化体をカバー材料し、前記カバー材料の曲げ剛性率およびショアD硬度が、下記関係式を満足することを特徴とする。

$$2.0 \leq A / B \leq 5.0, 40 \leq B \leq 60$$

A : 曲げ剛性率 (M Pa)

B : ショアD硬度

出願人履歴情報

識別番号 [000183233]

1. 変更年月日 1994年 8月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

氏 名 住友ゴム工業株式会社